



## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

<p>(51) International Patent Classification <sup>6</sup> : <b>H01J 01/30, C23C 16/00</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) International Publication Number: <b>WO 00/30141</b></p> <p>(43) International Publication Date: <b>25 May 2000 (25.05.00)</b></p>
<p>(21) International Application Number: <b>PCT/US99/26232</b></p> <p>(22) International Filing Date: <b>4 November 1999 (04.11.99)</b></p> <p>(30) Priority Data: 09/191,728                      12 November 1998 (12.11.98)      US</p> <p>(71) Applicant: <b>THE BOARD OF TRUSTEES OF THE LELAND STANFORD JUNIOR UNIVERSITY [US/US]; 900 Welch Road, Suite 350, Palo Alto, CA 94304-1850 (US).</b></p> <p>(72) Inventors: <b>DAI, Hongjie; 365 Pescadero Tr., Sunnyvale, CA 94507 (US). FAN, Shoushan; Building SW5-1-402, Tsinghua University, Beijing (CN). CHAPLINE, Michael; 2504 Round Hill Drive, Alamo, CA 94507 (US). FRANKLIN, Nathan; 350 Sharon Park Drive, #H-205, Menlo Park, CA 94025 (US). TOMBLER, Thomas, Jr.; 121 Campus Drive, Apartment 1409A, Stanford, CA 94305 (US).</b></p> <p>(74) Agent: <b>ALBOSZTA, Marek; 426 Lowell Avenue, Palo Alto, CA 94301 (US).</b></p>		<p>(81) Designated States: <b>CA, JP, European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b></p> <p><b>Published</b> <i>With international search report.</i></p>
<p>(54) Title: <b>SELF-ORIENTED BUNDLES OF CARBON NANOTUBES AND METHOD OF MAKING SAME</b></p> <div data-bbox="516 1161 1105 1581" data-label="Image"> </div> <p>(57) Abstract</p> <p>A field emission device (20) having bundles (28) of aligned parallel carbon nanotubes on a substrate (22). The carbon nanotubes (28) are oriented perpendicular to the substrate (22). The carbon nanotube bundles (28) may be up to 300 microns tall, for example. The bundles (28) of carbon nanotubes extend only from regions of the substrate (22) patterned with a catalyst material (26). Preferably, the catalyst material (26) is iron oxide. The substrate (22) is preferably porous silicon, as this produces the highest quality, most well-aligned nanotubes. Smooth, nonporous silicon or quartz can also be used as the substrate. The method of the invention starts with forming a porous layer on a silicon substrate by electrochemical etching. Then, a thin layer of iron is deposited on the porous layer in patterned regions. The iron is then oxidized into iron oxide, and then the substrate is exposed to ethylene gas at elevated temperature. The iron oxide catalyzes the formation of bundles of temperature. The iron oxide catalyses the formation of bundles of aligned parallel carbon nanotubes which grow perpendicular to the substrate surface. The height of the nanotube bundles above the substrate is determined by the duration of the catalysis step. The nanotube bundles only grow from the patterned regions.</p>		

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-530805

(P2002-530805A)

(43)公表日 平成14年9月17日(2002.9.17)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 J 1/304		B 0 1 J 37/02	3 0 1 P 4 G 0 4 6
B 0 1 J 23/745		37/14	4 G 0 6 9
37/02	3 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 K 0 2 9
37/14		C 2 3 C 14/04	A 4 K 0 3 0
C 0 1 B 31/02	1 0 1	14/14	D 5 C 0 3 1

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-583057(P2000-583057)  
 (86)(22)出願日 平成11年11月4日(1999.11.4)  
 (85)翻訳文提出日 平成13年5月14日(2001.5.14)  
 (86)国際出願番号 P C T / U S 9 9 / 2 6 2 3 2  
 (87)国際公開番号 W O 0 0 / 3 0 1 4 1 4  
 (87)国際公開日 平成12年5月25日(2000.5.25)  
 (31)優先権主張番号 0 9 / 1 9 1 , 7 2 8  
 (32)優先日 平成10年11月12日(1998.11.12)  
 (33)優先権主張国 米国 (US)  
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, JP

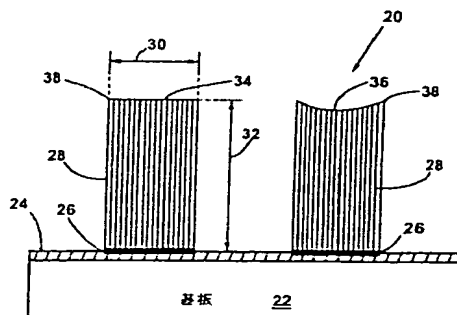
(71)出願人 ザ ボード オブ トラスティーズ オブ  
 ザ リーランド スタンフォード ジュ  
 ニア ユニバーシティ  
 アメリカ合衆国94304-1850 カリフォル  
 ニア州パロ・アルト、ウェルチ・ロード  
 900番 スウィート350  
 (72)発明者 デイ、ホンジー  
 アメリカ合衆国 94086 カリフォルニア  
 州 サニーベイル ペスカデロ ティーア  
 ール、 365  
 (74)代理人 弁理士 恩田 博宜 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カーボンナノチューブの自己配向性束及びその製造方法

## (57)【要約】

電界放出デバイス(20)は、基板(22)上に平行に整列されたカーボンナノチューブの束(28)を有する。カーボンナノチューブ(28)は基板(22)に対して垂直方向に指向されている。例えば、カーボンナノチューブ束(28)は、300ミクロンの高さを有する。カーボンナノチューブ(28)は、触媒物質(26)がパターン化された基板(22)の領域からのみ延びる。好ましくは、触媒物質(26)は酸化鉄である。最良の品質、かつ最も良好に整列されたナノチューブを生成するので、基板(22)は多孔質シリコンが好ましい。平滑な非多孔性のシリコンまたは石英も基板として使用され得る。本発明方法は、シリコン基板上に多孔質層を電気化学的エッチングによって形成することにより開始する。その後、鉄の薄層が、多孔質層上において、パターン化された領域上に堆積される。次に、鉄は酸化鉄に酸化され、ついで基板は高温下でエチレン気体に晒される。酸化鉄は温度の束の形成に触媒作用を及ぼす。酸化鉄は、基板表面に対して垂直に成長する、平行に整列したカーボンナノチューブの束の形成に触媒作用を及



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 耐熱性材料からなる基板と、  
b) 基板の表面に堆積された触媒物質と、  
c) 触媒物質から基板へ垂直方向に延びる平行なカーボンナノチューブの束とを備える電界放出デバイス。

【請求項2】 基板がシリコン基板である請求項1に記載の電界放出デバイス。

【請求項3】 シリコン基板が多孔質上層を有し、触媒物質が該多孔質上層上に配置されている請求項2に記載の電界放出デバイス。

【請求項4】 多孔質上層が、第2の多孔質層の表面上に位置する第1の多孔質層からなり、第1の層のポアは第2の層のポアよりも小さい請求項3に記載の電界放出デバイス。

【請求項5】 触媒物質が酸化鉄からなる請求項1に記載の電界放出デバイス。

【請求項6】 シリコン基板が平滑な表面を有する請求項1に記載の電界放出デバイス。

【請求項7】 シリコン基板の表面が粗面状をなす請求項1に記載の電界放出デバイス。

【請求項8】 カーボンナノチューブが、10～20ナノメートルの範囲にある直径を有する請求項1に記載の電界放出デバイス。

【請求項9】 カーボンナノチューブが多層である請求項1に記載の電界放出デバイス。

【請求項10】 カーボンナノチューブ束が300ミクロンよりも低い高さを有する請求項1に記載の電界放出デバイス。

【請求項11】 触媒物質が、パターン化された領域に制限されている請求項1に記載の電界放出デバイス。

【請求項12】 カーボンナノチューブ束は、パターン化された領域と同一の底面の大きさ及び形状を有する請求項11に記載の電界放出デバイス。

【請求項13】 カーボンナノチューブ束が平坦な上端を有する請求項1に

記載の電界放出デバイス。

【請求項14】 カーボンナノチューブ束がボール形状の上端を有する請求項1に記載の電界放出デバイス。

【請求項15】 耐熱性基板の表面上に、配列したカーボンナノチューブの束を形成する方法であって、

- a) 耐熱性基板の表面上に触媒物質を堆積する工程と、
- b) 触媒物質を高温下で含炭素気体に晒す工程とからなる方法。

【請求項16】 基板がシリコン基板である請求項15に記載の方法。

【請求項17】 工程(a)の前に、シリコン基板上に多孔質上層を形成する工程をさらに備える請求項16に記載の方法。

【請求項18】 多孔質上層が電気化学的エッチングにより形成される請求項17に記載の方法。

【請求項19】 触媒物質が酸化鉄粒子からなる請求項15に記載の方法。

【請求項20】 工程(a)が、鉄の膜を堆積する工程と、その後、その鉄の膜を酸化させる工程とからなる請求項15に記載の方法。

【請求項21】 鉄の膜の酸化が、鉄の膜を高温下で酸素に晒すことにより行われる請求項20に記載の方法。

【請求項22】 鉄の膜の堆積が、物理的蒸着によって行われる請求項20に記載の方法。

【請求項23】 鉄の膜が5ナノメートルの厚さを有する請求項20に記載の方法。

【請求項24】 含炭素気体がエチレンである請求項15に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## (発明の背景)

本発明は、概してカーボンナノチューブに関する。また、本発明は整列されたカーボンナノチューブの束の製造方法に関する。さらに、本発明は平面パネル表示装置に用いられるようなカーボンナノチューブ電界放出デバイスに関する。

## 【0002】

## (背景)

電界放出デバイスは、平面パネル表示装置において潜在的な用途を有している。平面パネル表示装置に用いられる電界エミッタは、安定し、かつ長期にわたって耐久性を有していなければならない、かつ表示装置の表面にわたって比較的均一な放出を有すべきである。

## 【0003】

カーボンナノチューブとは、管状に巻かれたグラファイト分子の構造を有する非常に微小な管状分子である。カーボンナノチューブは、その長さによって導電性を有するとともに、化学的に安定し、非常に小さな直径（100ナノメートルよりも極めて小さい）と大きなアスペクト比（長さ／直径）とを有する。これらの特性及び他の特性により、カーボンナノチューブは電界放出デバイスとして用いられ得ることが示唆されてきた。

## 【0004】

しかしながら、カーボンナノチューブを利用した電界放出デバイスを実現する方法は明らかではなかった。カーボンナノチューブは、バルクにすることが困難であり、しばしば顕微鏡レベルにおいて、毛球に似た非常に纏れて混乱した状態を形成する。平面パネル表示装置に使用可能な電界放出デバイスを生成するためには、カーボンナノチューブは複数の別個の電界エミッタにパターン化されなければならない。カーボンナノチューブ電界エミッタの現在の製造方法における問題は、カーボンナノチューブをどのようにパターン化してエミッタのアレイを形成するかが明らかではないことである。

## 【0005】

キースマン (K e e s m a n) 他に付与された米国特許第5, 773, 921号は、鋭利な縁をなしたグラファイトウェーハを用いた電界放出デバイスを開示している。カーボンナノチューブはグラファイトウェーハの鋭利な縁上に配置され、電界放出を増加させることを補助する。カーボンナノチューブは、目標とするグラファイトの付近にスパッタリングすることによりグラファイトウェーハ上に配置される。カーボンナノチューブはいかなる様にも整列されていない。

【0006】

ファウベル (F a u b e l) 他に付与された米国特許第4, 272, 699号は、カーボンファイバエミッタを用いるイオン源を開示している。複数のカーボンファイバは共に束にされ、その束に電界が付与される。カーボンファイバは、同カーボンファイバを平行に保持する極めて微細な機械的デバイスにより保持される。このような機械的デバイスは、ファウベルらによって用いられたカーボンファイバよりも小さな大きさの整列物であるカーボンナノチューブには使用できない。

【0007】

ヤマモト他に付与された米国特許第5, 773, 834号は、イオン衝撃により炭素を含む基板上にカーボンナノチューブを形成する方法を開示している。生成されたカーボンナノチューブは、電界エミッタとして使用され得る。ヤマモトによって生成されたカーボンナノチューブは整列しておらず、特に基板に対して垂直方向において整列していない。また、ヤマモトは個々の電界エミッタを生成するために基板をどのようにパターン化するかについては開示していない。

【0008】

カーボンナノチューブ電界エミッタの現在の製造方法におけるさらに別の問題は、大型のウェーハへのスケールアップが困難であるか、または不可能であることである。

【0009】

当業界において、整列したカーボンナノチューブを生成する方法が必要とされている。特に、このような整列したカーボンナノチューブは、優れた電界放出デバイスとして使用され得る。

## 【0010】

## (目的及び利点)

従って、本発明の主な目的は、

- 1) カーボンナノチューブの整列した束を形成する方法と、
- 2) カーボンナノチューブの整列した束を電界エミッタとして用いた電界放出デバイスと、
- 3) エミッタのアレイを有し得る電界放出デバイスと、
- 4) 大型の基板に拡大され得る電界エミッタを製造する方法とを提供することにある。

これらの目的及び利点と他の目的及び利点とは、以下の説明及び添付図面を参照することにより明らかとなるであろう。

## 【0011】

## (概要)

これらの目的及び利点は、シリコンまたは石英からなる耐熱性基板と、基板の最表面に位置する触媒物質と、触媒物質から基板に対して垂直方向に延びる平行に整列したカーボンナノチューブ束とを有する電界放出デバイスにより達成される。

## 【0012】

好ましくは、基板は多孔質シリコンの最上層を有し、該多孔質層上には触媒物質が配されている。詳細には、多孔質層は、より大きなポアを有する微細多孔質層の表面に小さなポアを有する上部ナノ細孔層が配されて構成され得る。触媒物質は酸化鉄が好ましい。

## 【0013】

また、基板は平滑な非多孔性の表面または粗面状の表面を有し得る。

カーボンナノチューブ束は、10～22ナノメートル内の直径と、300ミクロンまでの高さとを有し得る。また、カーボンナノチューブは、多層であってもよい。

## 【0014】

好ましくは、触媒物質はパターン領域に制限される。これにより、パターン領

域から延びる束が生じる。束は触媒物質のパターン領域と同一な底面の大きさ及び形状を有する。

#### 【0015】

カーボンナノチューブ束は平坦な上端面またはボール型の上端面を有し得る。

また、本発明はシリコンまたは石英の基板上に整列したカーボンナノチューブの束を形成する方法を含む。該方法は、触媒物質を基板の最表面上に堆積させる工程と、その後、前記基板を含炭素気体に晒す工程とを有する。

#### 【0016】

好ましくは、基板は多孔性表面を有するシリコン基板である。前記表面は電気化学的エッチングにより多孔質にされ得る。

好ましくは、触媒物質は酸化鉄である。酸化鉄は、鉄薄膜を堆積し、その後その鉄の膜を酸化することにより堆積され得る。鉄の膜は高温下において、同膜を酸素に晒すことにより酸化され得る。好ましくは、元の鉄の膜は約5ナノメートルの厚さを有する。

含炭素気体はエチレンであり得る。

#### 【0017】

(詳細な説明)

図1は本発明の好ましい実施態様による電界放出デバイス20を示す。デバイスは、多孔性表面層24を備える基板22を有する。基板22及び表面層24はシリコンからなるが、他の基板材料が用いられてもよい。多孔性表面層22の上には、触媒物質26のパターンが配される。好ましくは、触媒物質26は酸化鉄の薄膜である。触媒物質パターン26からはカーボンナノチューブ束28が延び、同カーボンナノチューブ束28は基板22に対して直角をなす。複数の束からなる複数のカーボンナノチューブは平行であり、かつ基板22に対して垂直である。一般的に、複数の束からなるカーボンナノチューブは約10～22ナノメートルの直径を有する。

#### 【0018】

束28は、約10～250ミクロンの幅30と、300ミクロンまで、またはそれを越える高さ32とを有し得る。ナノチューブ束は、触媒物質パターン26



と同一の幅30を有する。より一般的には、束28は触媒物質パターン26と同一の「底面」の大きさ及び形状を有する。ナノチューブ束を形成するために用いられるプロセスパラメータによって、ナノチューブ束28は平坦な上端34を有するか、またはボール形状の上端36を有し得る。塊から離反して延びる個々に散らばったナノチューブは存在しない。

#### 【0019】

ナノチューブ束28は、鋭利な縁部38と、電界放出領域としての役割を果たす角部とを有する。基板は導電性（例えば、シリコンでドーブされている）であり得、ナノチューブはその長さに沿って（高さ32に平行に）導電性を有するので、束28への電氣的接続は、基板22への接続により容易に行われる。

#### 【0020】

図2は、 $n^+$ 型シリコン基板上における4本のナノチューブ束の電界放出特性を示している。束は250ミクロン×250ミクロンの底面積と160ミクロンの高さとを各々有する。陰極は、基板上において200ミクロンを有するアルミニウム被覆シリコンウェーハである。データは、減圧室内において基準圧力 $4 \times 10^{-5}$ パスカル（ $3 \times 10^{-7}$ トル）にて採取された。電界は束の上端から陰極までの距離（40ミクロン）によって割られた付加電圧を用いることにより算出されることに注意されたい。5ボルト／ミクロンの電界強度において、電流密度は $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ に達する。 $2 \text{ mA} / \text{cm}^2$ にて1週間連続放出した後、走査型電子顕微鏡下、束における損傷の兆候は全く見られない。

#### 【0021】

基板上に付着したカーボンナノチューブ束を形成する方法について述べる。図3は、ナノチューブ束を形成する好ましい方法を示している。最初に、工程Aにおいて、高度にP型ドーブされた $n^+$ 型シリコン基板22（100上端表面、 $0.008 \sim 0.018 \text{ オーム cm}$ ）は、1：1フッ化水素（水中にて49%）エタノール中、 $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の陽極酸化電流密度にて電気化学的にエッチングされる（一般的なエッチング時間は5秒）。これにより、薄いナノ細孔層42（～3ナノメートルのポアサイズ）はマイクロ細孔層44（～100ナノメートルのポアサイズ）の表面上に形成される。図1においては、層42、44を概して多孔質

層24と呼んでいる。次に、工程Bにおいて、シャドーマスク48を介するeビーム蒸気により、多孔質層42上に5ナノメートルの厚さを有する鉄の膜46をパターン形成する。鉄の堆積の後、前記基板を300°Cの空气中において一晚アニールする。このアニール工程は、鉄パターン46を触媒活性な酸化鉄パターン26に変換するとともに、鉄と同様にシリコンの表面を酸化する。多孔質シリコン上に生成した二酸化ケイ素は、後続する高温の化学的蒸着(CVD)工程において、層42, 44の多孔性構造が潰れてしまうことを防止する。次に、工程Cにおいて、管状炉内に収容された5.08センチメートル(2インチ)の管状反応器49内に前記基板22を配置する。アルゴン通気下、炉を700°Cに加熱する。その後、700°Cにおいて、アルゴンの供給を停止し、管内にエチレン50を1000 sccm/minの流速にて15~60分間流す。基板のためのポートは一端において密閉され、密閉された端部は炉の下流に配置される。エチレン50が流れている間、酸化鉄パターン26は、基板22に対して垂直に成長するカーボンナノチューブ束28の成長に触媒作用を及ぼす。束28の幅は酸化鉄パターン26の幅と同一である。

#### 【0022】

ナノチューブ束を形成する上記の方法は、時にはボール形状の束も生成するが、主に平坦な上端を有する束を生成する。ボール形状の束は、束の中央部におけるナノチューブが束の外縁におけるナノチューブよりも遅く成長する場合に生成される。

#### 【0023】

束28の高さは、基板が高温下でエチレンに露出される時間により決定される。本出願人が行ったある特定の実験において、5分、15分、30分、及び60分の反応時間により、それぞれ、31ミクロン、98ミクロン、163ミクロン、及び240ミクロンの高さの束が生成された。成長速度は、初期は線形であるよう観測され、その後、長い反応時間においては低下する。束のアスペクト比(高さ:幅)は5:1にほぼ等しく、いくつかの束が傾き得るが、倒れることはない。

#### 【0024】

束は、側面において2ミクロンと同じ小ささの底面の大きさと、15ミクロンの高さとを有し、かつ依然基板上において立ち上がった状態にある。

カーボンナノチューブは、酸化鉄が堆積している領域からのみ成長するので、酸化鉄のパターン化により、酸化鉄を有するこれらの領域からのみカーボンナノチューブが成長することになる。これにより、基板表面上における束の寸法、形状及び分配が正確に制御される。特定の利点として、触媒のパターン化は、複数の別個の電界エミッタの複数のアレイを形成することを可能にする。各束は、平面パネル表示装置において一画素のための電界放出を与える。各束は、金属被覆パターン線をその束に接続することにより、個々に制御され得る。さらに、大きな基板上にアレイが形成され得る。基板の大きさは、管状炉の大きさによりのみ制限される。例えば、基板は数インチの幅を有し得る。多くの電界エミッタアレイは、3 cm×3 cmシリコン基板上に形成されてきた。

#### 【0025】

本発明の方法は、高密度を有するカーボンナノチューブを生成する。ナノチューブは、ファンデルワールス相互作用により、互いに保持される。本方法によって成長したナノチューブは、約 $16 \pm 6$ ナノメートルの寸法範囲にあり、基板22に対して垂直方向に平行に整列される。炉内における基板の向きにかかわらず、カーボンナノチューブは基板に対して垂直に整列される。カーボンナノチューブは、概して多層である。

#### 【0026】

多孔質層は、優れた触媒援助体として作用する。300°Cにおけるアニール工程において、その多孔質層との強い相互作用により、酸化鉄粒子は狭い粒径分布を有して生成する。また、その強い相互作用は、酸化鉄粒子が高温下において焼結するのを防止する。

#### 【0027】

ナノチューブ束は、「ベース成長」モードにて成長することは本出願人により確認された。これは、ナノチューブ束を基板上から物理的に除去し、基板がカーボンナノチューブを成長させる能力を残していること（すなわち、酸化鉄触媒パターンが基板上に残っていること）を観測することにより確立された。

## 【0028】

整列したナノチューブを成長させる本方法は、整列したナノチューブを成長させる従来のアプローチとは非常に異なっている。従来のアプローチにおいては、カーボンナノチューブの整列は、カーボンナノチューブの成長を多孔質シリカ上のチャンネルまたはアルミナ部材のチャンネルに制限することにより付与される。本方法においては、カーボンナノチューブは自己配向性であり、チャンネル、ポア、または穴に制限されることはない。本方法によるカーボンナノチューブは、自由空間においてカーボンナノチューブ自身を自発的に整列する。

## 【0029】

多孔質層42, 44の孔またはポアはいかなる様にも整列または指向されていないことに注意することは重要である。例えば、前記孔またはポアは基板22に対して垂直に整列している必要はない。多孔質層24の孔またはポアは、概して無作為に指向している。

## 【0030】

本発明はまた、非多孔性の平滑シリコン基板上に整列したカーボンナノチューブを生成する方法も有する。非多孔性の平滑シリコン基板上に整列したカーボンナノチューブを成長させる本方法は、広くは多孔性の基板のための方法と同一である。図4は、平滑なナノ細孔シリコン基板40上に整列したカーボンナノチューブ束を生成するための本方法における第1の工程を示している。図3の工程Bと同じ技術を用いて、シャドーマスク48を介して鉄の薄膜46（例えば、厚さ5ナノメータ）を堆積させる。非多孔性の基板40は、鉄の堆積の前に、ありのままである天然の酸化物層を有する。非多孔性の基板40に対する300°Cのアニール工程及び700°CのCVDナノチューブ成長工程は、多孔性基板のために上述した方法における工程と同一である。CVDプロセスは酸化鉄パターンから非多孔性の基板40に対して垂直に延びるカーボンナノチューブ束を形成する。

## 【0031】

非多孔性のシリコン上に成長したカーボンナノチューブの総体的な特徴は、多孔質シリコン上に成長したナノチューブの特徴と同様である。しかしながら、多

孔質シリコン基板に対比して、5以上のアスペクト比を有するナノチューブ束が基板40上に沈積する傾向にある。平滑な非多孔性の基板の上に成長したナノチューブ束は、基板の上にそれ程強力に結合されていない。また、非多孔性のシリコン基板の上に成長したカーボンナノチューブ束は、高い欠陥密度を有し、多孔質シリコン上に成長した束よりも良好な整列が劣る傾向にある。さらに、カーボンナノチューブは、非多孔性のシリコン上と比べ、多孔質シリコン上において、約50%速く成長する。これらの理由のため、多孔質シリコン基板の使用が非常に望ましい。

#### 【0032】

図5は、平面パネル表示装置に用いられ得る電界放出デバイスを示す。デバイスは多数のカーボンナノチューブ束28を有する。各束28は、平面パネル表示装置における一画素に対して電界放出を与え得る。

#### 【0033】

また、鉄触媒は必ずしも物理的蒸着技術を用いて堆積される必要はないが、これが好ましいことが注目される。例えば、触媒物質は担体溶媒に溶解された鉄の塩として堆積され得る。溶媒は基板の上に堆積され、鉄の塩を残したまま、乾燥させられる。その後、前記鉄の塩は、活性触媒物質に分解するように、高温に晒されることにより活性化される必要があってもよい。

#### 【0034】

また、基板はシリコン、特に多孔質シリコンが好ましいが、必ずしもシリコンである必要はないことも注目される。また、基板は石英でもよい。本願においては、シリコン、多孔質シリコン及び石英は耐熱性物質として理解される。

#### 【0035】

また、整列したカーボンナノチューブの束を形成する本方法は、例えばセラミック、アルミナ、サファイア及びシリカのような基板の上でも作用し得る。基板は、溶解または分解することなく、CVDプロセスにおいて用いられる高温(約700°C)に耐えられなければならない。最良の結果のためには、基板は粗雑かつ複雑な表面トポロジを有するべきである。

#### 【0036】

基板は平滑か「多孔性」のいずれでもない粗雑な地肌を有し得ることも注目される。しかしながら、一般には、基板に強力に結合される欠陥をほとんど有さない、成長の速いナノチューブを生成するので、非常に複雑な基板表面トポロジが好ましい。

#### 【0037】

上記実施態様が本発明の範囲を逸脱することなく様々に変更され得ることは一当業者には明らかであろう。従って、本発明の範囲は以下の請求項及びそれらの法的な均等物により決定されるべきである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明による電界放出デバイスを示す図。

【図2】 本発明による電界放出デバイスの電界放出特性のグラフ。

【図3】 多孔質シリコン基板上に整列したカーボンナノチューブの束を形成するための本発明による方法を示す図。

【図4】 平滑な非多孔性のシリコン基板上に整列したカーボンナノチューブの束を形成するための本発明による方法を示す図。

【図5】 多数のナノチューブ束を有する電界放出デバイスを示す図。各束は、平面パネル表示装置において1つの画素を照明するために、電界放出を行い得る。

【図1】

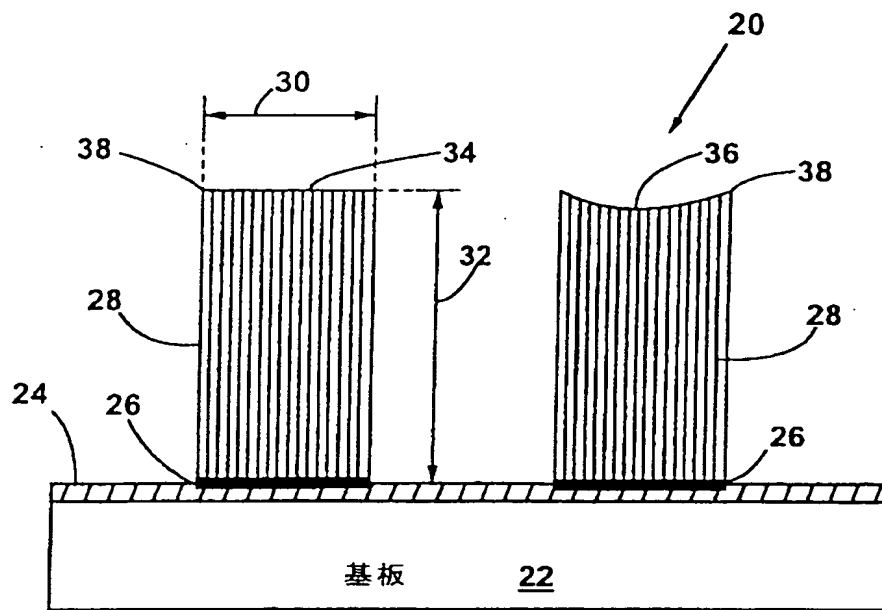


Fig. 1

【図2】

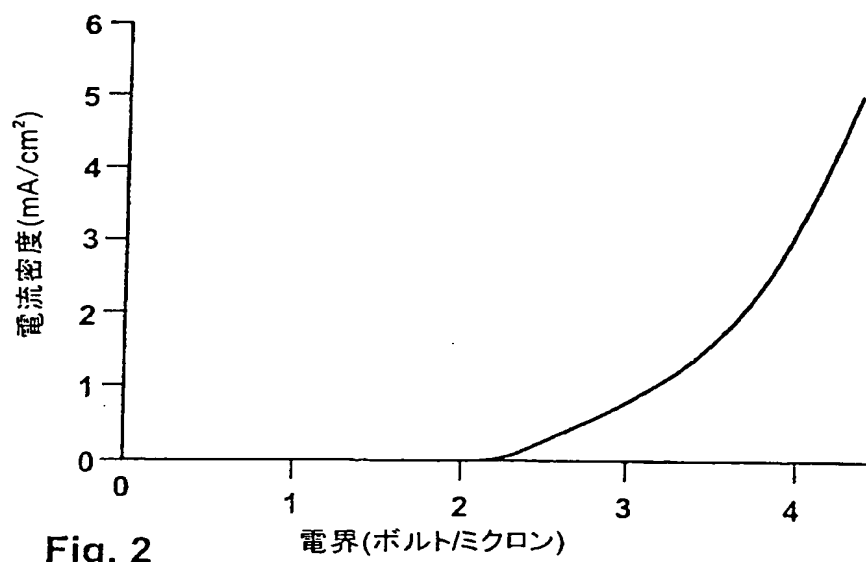


Fig. 2

【図 3】

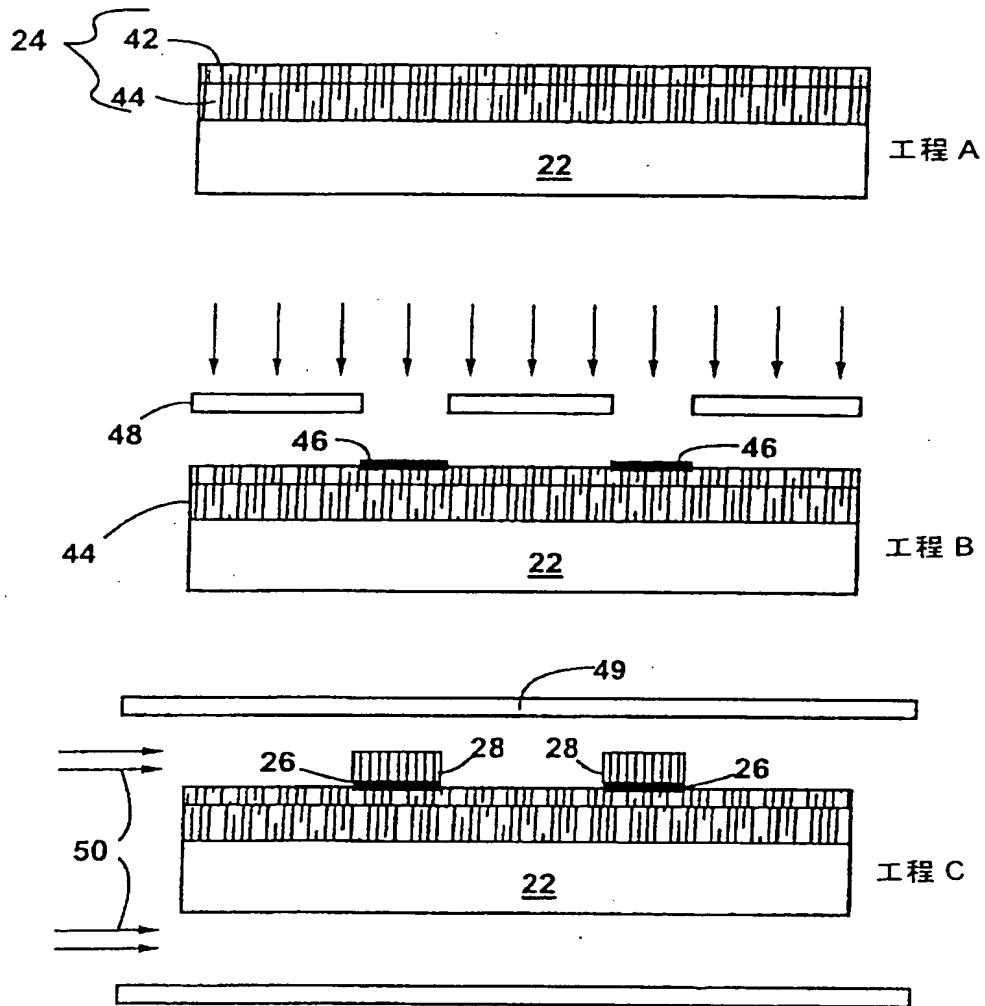


Fig. 3



【図4】

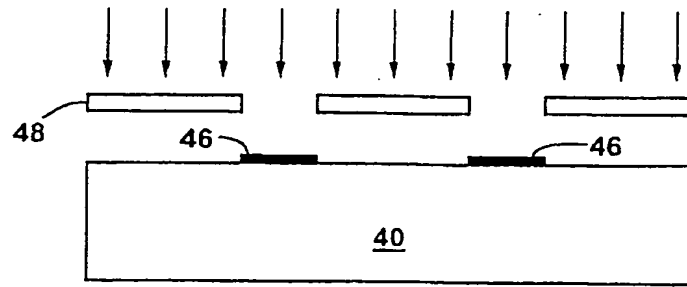


Fig. 4

【図5】

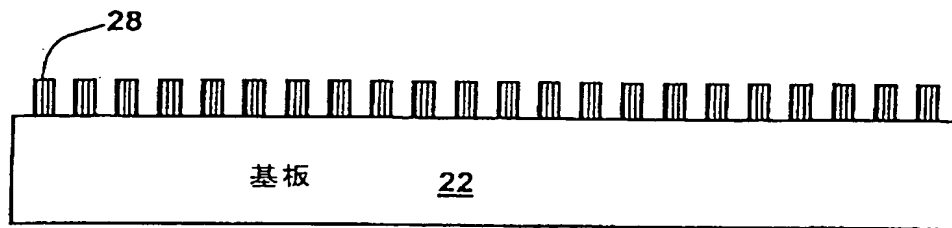


Fig. 5

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US99-26332

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(6) : H01J 01/30; C23C 16/00 US CL : Please See Extra Sheet. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 313/309, 310, 336, 351, 346R, 494; 427/ 58, 255.6, 508, 521, 577, 578, 579, 249, 250, 255, 255.1; 204/192.1, 192.38 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched NONE Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) NONE		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, P	US 5,872,422 A (XU et al.) 16 February 1999 (16.02.99), col. 5, line 8-col. 21, line 67.	1-24
X, P	US 5,973,444 A (XU et al.) 26 October 1999 (26.10.99), col. 5, line 9-col. 22, line 6.	1-24
A	US 4,272,699 A (FAUBEL et al.) 09 June 1981 (09.06.81), See entire document.	1-24
A	US 5,697,827 A (RABINOWITZ) 16 December 1997 (16.12.97), See entire document.	1-24
A	US 5,726,524 A (DEBE) 10 March 1998 (10.03.98), See entire document.	1-24
A	US 5,773,021 A (KEESMANN et al.) 30 June 1998 (30.06.98), See entire document.	1-24
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of this C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" documents of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 JANUARY 2000		Date of mailing of the international search report 17 FEB 2000
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer MACK HAYNES Telephone No. (703) 308-0956

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US99/25232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:  
US CL :

313/309, 310, 336, 351, 346R, 494; 427/ 58, 255.6, 508, 521, 577, 578, 579, 249, 250, 255, 255.1; 204/192.1,  
192.38

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C 2 3 C	14/04	H 0 1 J	9/02
	14/14		29/04
H 0 1 J	9/02	C 2 3 C	16/26
	29/04	H 0 1 J	1/30
// C 2 3 C	16/26	B 0 1 J	23/74
(72)発明者	ファン、ショウシャーン		
	中華人民共和国 北京 チンファ ユニバ ーシティー ビルディング エスタブリュ 5-1-402		
(72)発明者	チャブリン、マイケル		
	アメリカ合衆国 94507 カリフォルニア 州 アラモ ラウンド ヒル ドライブ 2504		
(72)発明者	フランクリン、ネイサン		
	アメリカ合衆国 94025 カリフォルニア 州 メンロ パーク シャロン パーク ドライブ 350 ナンバーH-205		
(72)発明者	トンブラー、トーマス ジュニア		
	アメリカ合衆国 94305 カリフォルニア 州 スタンフォード キャンパス ドライ ブ 121 アpartment 1409エイ		
F ターム (参考)	4G046 CA02 CC06 CC08		
	4G069 AA03 AA08 BA17 BA18 BB04A		
	BB04B BC66A BC66B CB81		
	EA11 EB15X EB15Y FA03		
	FB01 FB02 FB40		
	4K029 AA06 BA02 CA01 CA03 FA01		
	GA00 HA01		
	4K030 AA09 AA16 BA27 CA04 CA06		
	DA02 FA10		
	5C031 DD17		

## 【要約の続き】

ばす。基板上のナノチューブ束の高さは、触媒工程継続時間によって決定される。ナノチューブはパターン化された領域からのみ成長する。